

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **03-167392**(43)Date of publication of application : **19.07.1991**

(51)Int.Cl.

**D21H 17/28****D21H 17/37**(21)Application number : **02-204673**(71)Applicant : **KANZAKI PAPER MFG CO LTD**(22)Date of filing : **31.07.1990**(72)Inventor : **YASUDA HIROMICHI  
FUKUDA SHIGEHIRO  
NAKAMURA MASATO**

(30)Priority

Priority number : **01208466** Priority date : **09.08.1989** Priority country : **JP****(54) PRODUCTION OF PAPER**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title paper markedly improved in the staining during the preparation or papermaking process, good in raw material yield, useful for pamphlets, etc., by adding both a water-soluble polyvalent metal compound and paper strength enhancer to a pulp slurry under specified conditions.

**CONSTITUTION:** (A) An alkaline earth metal-free water-soluble polyvalent metal compound and (B) amphoteric and/or cationic paper strength enhancer are added to a pulp slurry containing an alkaline loading material so as to be <1min in their addition intervals, and the specific electrical conductivity of the pulp slurry after addition of at least the component A is adjusted so as to become  $\leq 1.5\text{mS/cm}$ , followed by addition of (C) other papermaking additive auxiliaries, thus obtaining the objective paper. It is preferable that the pulp slurry be incorporated with  $\geq 10\text{wt.}\%$ , on a solid basis, of waste paper (mechanical) pulp.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-167392

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

D 21 H 17/28  
17/37

8723-4L D 21 H 3/28  
8723-4L 3/38 101

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

⑮ 発明の名称 紙の製造方法

⑯ 特 願 平2-204673

⑰ 出 願 平2(1990)7月31日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)8月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-208466

㉑ 発 明 者 安 田 普 道 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

㉒ 発 明 者 福 田 繁 宏 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

㉓ 発 明 者 中 村 真 人 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

㉔ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

㉕ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称 紙の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) パルプスラリーに填料を添加して抄紙する紙の製造方法において、アルカリ性填料を含有するパルプスラリーにアルカリ土類金属を含まない水溶性の多価金属化合物と両性及び／又はカチオン性の紙力増強剤とを、その添加間隔が1分間以内になるように添加し、且つ少なくとも該多価金属化合物が添加された後のパルプスラリーの比導電率が1.5mS/cm以下となるように調整をした後に、その他の抄紙用内添助剤を添加することを特徴とする紙の製造方法。

(2) パルプスラリー中に、固形分換算で古紙パルプ及び／又は機械パルプが10重量%以上配合される請求項(1)記載の紙の製造方法。

(3) アルカリ性填料が、炭酸カルシウムである請求項(1)記載の紙の製造方法。

(4) 水溶性の多価金属化合物と紙力増強剤が同

時或いは連続して添加される請求項(1)記載の紙の製造方法。

(5) 水溶性の多価金属化合物が、アルミニウム化合物である請求項(1)又は(4)記載の紙の製造方法。

(6) 水溶性の多価金属化合物の添加量が、パルプ繊維 100g に対して0.05～10ミリモルである請求項(1)、(4)又は(5)記載の紙の製造方法。

(7) 紙力増強剤が、カチオン性又は両性の澱粉である請求項(1)記載の紙の製造方法。

(8) 紙力増強剤が、カチオン性又は両性のポリアクリルアミド系重合体である請求項(1)記載の紙の製造方法。

##### 3. 本発明の詳細な説明

##### 「産業上の利用分野」

本発明は紙の製造方法に関し、特にパルプ調成工程や抄紙工程の汚れに起因するトラブルの解消効果が顕著で、且つビッキング強度等の紙力、地合、或いは平滑性等の紙質が向上し、更に、ワイヤー上での濾水性や原料の歩留り効果

(高灰分化)に優れた紙の製造に関する。

#### 「従来の技術」

一般に紙を抄造する場合、パルプ調成工程において、紙の白色度、不透明度、平滑性、筆記性、印刷適性等の各種の紙質適性付与のため、或いは紙の手触り、風合いを良くするために、パルプスラリーに填料が添加されて抄紙が行われている。

近年、各種の紙に対する品質要求は益々厳しくなっており、その上に原木事情の悪化によりパルプを節約するために紙の高灰分化が進んでいる。

更に、紙の軽量化や高速生産への対応も要請されており、必然的に、紙力向上或いは歩留り向上のための技術確立が急務となっている。

従来、pH 4.5付近の酸性域で抄紙する酸性抄紙法では、タルク等の抄紙用填料と共にパルプ繊維や填料等の定着剤として、或いは歩留り向上剤として硫酸バンドが汎用されてきた。一方、弱酸性〜弱アルカリ性で抄紙する中性抄紙法では、アルカリ性填料が使用でき、代表的な例としては炭酸カルシウムを填料として使用することが一般的とな

他方、硫酸バンド等は安価で扱い易く、しかも酸性抄紙で見られるような定着剤や紙力増強剤としての効力に対する魅力が捨て難しといった事情もあり、アルカリ性填料を用いる紙の製造方法においても硫酸バンド等の多価金属化合物が使用されているのもまた現実である。

例えば、硫酸バンド等の特定の金属塩を合成サイズ剤定着後に使用する方法(特公昭64-6320号)、炭酸カルシウムを含むパルプスラリーに無機アルミニウム化合物を添加してゼータ・ポテンシャルを調整する方法(特公昭63-17958号)、第3級アミン系ポリアクリルアミド紙力増強剤と共に水溶性アルミニウム塩を添加して抄紙する方法(特公昭62-24560号)や有機ケテン二量体のカチオン性水性分散液と水溶性アルミニウム塩及び第3級アミン澱粉誘導体を含有させて中性紙を得る方法(特公昭59-199900号)等が提案されている。しかし、いずれの方法も、紙の品質を改良する技術に留まっていて、前述の如く本来問題とされるべき発泡現象及びパルプ調成工程や抄紙工程

っており、その需要は年々増加している。

ところで、アルカリ性填料として、コート紙ブロックや炭酸カルシウム等を配合して紙を製造する方法においては、例えば炭酸カルシウムを含むパルプスラリーに硫酸バンド等の如く酸性又は弱酸性を呈する水溶性の多価金属化合物を抄紙用内添助剤として添加すると、酸-炭酸カルシウムとの化学反応により二酸化炭素が発生し、所謂発泡現象や、或いは粘着性のあるアルミニウム等の水酸化物が生成し、これらの生成物が付着物となってパルプ調成工程や抄紙工程を汚す、所謂スケールトラブルの誘発原因となっている。

また、中性抄紙系においては、酸性抄紙で見られるような硫酸バンド等の多価金属化合物の定着剤や紙力増強剤としての作用効果が著しく低下する等の問題があり、硫酸バンド等を使用することには積極的ではなかった。従って、一般的には、その代用として歩留りを向上させたり、或いは、紙の強度を高めるために高価な歩留り向上剤や紙力増強剤等が多量に使用されているのが実情である。

での汚れに起因するトラブル等の問題を解消する技術としては未解決の状態である。

#### 「発明が解決しようとする課題」

かかる現状に鑑み、本発明者等はアルカリ性填料を主体として用いる抄紙方法において、パルプ調成工程や抄紙工程での汚れに起因するトラブルの解消を目的とし、且つビッキング強度等の紙の品質を向上させる方法について鋭意研究を重ねた結果、特にアルカリ性填料を含むパルプスラリーに、アルカリ土類金属を含まない水溶性の多価金属化合物と両性及び/又はカチオン性の紙力増強剤とを殆ど同時に添加し、更に、パルプスラリーの比導電率を特定することによって、阻害物質であるイオン性物質の発生が極めて効果的に抑制され、所望とする優れた効果が得られることを見出したのである。

#### 「課題を解決するための手段」

本発明は、パルプスラリーに填料を添加して抄紙する紙の製造方法において、アルカリ性填料を含有するパルプスラリーにアルカリ土類金属を

まない水溶性の多価金属化合物と両性及び／又はカチオン性の紙力増強剤とを、その添加間隔が1分間以内になるように添加し、且つ少なくとも該多価金属化合物が添加された後のパルプスラリーの比導電率が $1.5\text{mS/cm}$ 以下となるように調整をした後に、その他の抄紙用内添助剤を添加することを特徴とする紙の製造方法である。

#### 「作用」

一般に、抄紙用のパルプ配合としては、目的とする紙品質に応じてLKP、NKP、機械パルプや古紙パルプ等のパルプが適宜配合され、更にこのパルプスラリー中には各種填料、サイズ剤、歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤、染料、その他の各種抄紙用内添助剤が必要に応じて添加され、各種調成装置による混合～調成段階、即ち、バルバー、リファイナー、ジョルダン等の叩解機を経て、各種パルプ原料チェスト、送液ポンプ、及びスクリーンやクリーナー等の精選工程を通過しワイヤーパートへと導かれ、脱水工程や乾燥工程を経て紙として仕上げられる。

パルプスラリーのSCを $1.5\text{mS/cm}$ 以下、好ましくは $1.2\text{mS/cm}$ 以下に特定し、その後にその他の抄紙用内添助剤の添加を行うものである。

図みに、SCが $1.5\text{mS/cm}$ を越えたままでパルプスラリーの調製が行われると、溶存した多量のイオン性物質がアルカリ性填料と反応や結合を起こし、その結果として粘着性のある生成物を発生させ、パルプ調成工程や抄紙工程の汚れを誘発する原因となったり、或いは、後で添加するサイズ剤等の内添助剤の作用効果を低下させたりするのが好ましくない。

上記の如き実情から、本発明者等は、アルカリ性填料を主たる填料として使用する抄紙方法において、従来からパルプ調成工程や抄紙工程での汚れ等に起因するトラブル発生が問題であった多価金属化合物を抄紙用内添助剤として積極的に使用できる方法について鋭意研究を重ねた結果、多価金属化合物とカチオン性紙力剤とを、その添加間隔が1分以内、より好ましくは殆ど同時又は連続して添加することの重要性を見出した。

而して、本発明の方法は、アルカリ性填料を含むパルプスラリーに、アルカリ土類金属を含まない水溶性の多価金属化合物（以下、多価金属化合物と呼称する）と両性及び／又はカチオン性の紙力増強剤（以下、特に断らない限りカチオン性紙力剤と呼称する）とを、殆ど同時又は連続して添加しておき、前述の調成装置の内、少なくとも1つ以上の装置を利用してそのパルプスラリーを混合、通過させた後に、その他の抄紙用内添助剤を添加するものである。更に、本発明の方法は、添加される多価金属化合物やカチオン性紙力剤及びその後で添加される抄紙用内添助剤等の作用効果が最大限に発揮されるように、比導電率（以下SCと記す）を特定し、溶存するイオン性物質の濃度が高くなるようにするとところに極めて大きな意義を有するものである。

即ち、アルカリ性填料を含むパルプスラリーに、多価金属化合物とカチオン性紙力剤とを、その添加間隔が1分以内、好ましくは30秒以内に添加し、且つ少なくとも多価金属化合物が添加された後の

更に、パルプスラリーのSCを調整することによって相乗効果が得られ、多価金属化合物が積極的に使用できるばかりか、カチオン性紙力剤の作用効果が予想以上に発揮されることを見出したのである。

即ち、本発明は、以上の条件を全て満たすことによって初めて所望の効果が得られるものであり、従来の技術からは容易に想到し得ないものである。

このように、本発明は、パルプ調成工程や抄紙工程での汚れ等に起因するトラブルの解消を目的とするものであるが、更に、ビッキング強度等の紙力や地合、平滑性等の紙質が向上することについては全く予想もしていないことであった。このような優れた効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、その要因として次の様なことが考えられる。

一般にパルプスラリー中のパルプ繊維や填料等はアニオン性の表面電荷を有しており、このパルプスラリーにカチオン性物質である多価金属化合物やカチオン性紙力剤を添加することによって、

これらのカチオン性物質とアニオン性物質との間には静電的親和力が作用し、パルプ繊維や填料等の表面にカチオン性物質が吸着結合され、強固な集合体（フロック）が形成されることはよく知られていることである。

ところで、本発明は多価金属化合物とカチオン性紙力剤とを殆ど同時に添加するものであるが、これらは前述の如き共にカチオン性物質であるために、殆ど同時に添加することによって、お互いの静電的な反発による分散作用で、パルプ繊維等への均一な定着が可能となることが考えられる。従って、多価金属化合物においては、アルカリ性填料への局所的な集中吸着が緩和されるために、結果として酸-アルカリ反応が抑制され、発泡現象や汚れが改善されるものと思われる。このことは、本発明の方法においてはSCが低下していることから理解できることである。一方、カチオン性紙力剤においては、紙全体の繊維間結合がほぼ均一となるために、結果的に紙力が向上し、更に、形成されたパルプ繊維等の集合体も均一な大

きさとなって分散するために、地合も向上するものと思われる。或いは、お互いの静電的な反発力によって、糸まり状になっているカチオン性紙力剤の高分子鎖がより伸長した状態になり、分子の有効長が増加し凝集力が高まるために、カチオン性紙力剤による繊維間結合がより一層強くなって、紙力が向上すること等が推定される。

また、本発明の所望の効果をj得る為には、パルプスラリーの分散状態が良いことも必要である。混合段階で使用される調成装置としては、特に限定するものではなく適宜使用できるが、使用する装置の攪拌能力が不十分であってはならない。即ち、多価金属化合物やカチオン性紙力剤がパルプスラリー中に殆ど均一な分散をし、パルプ繊維等への均一な定着が可能となるような攪拌力と接触時間のとれる装置がより好ましいものと言える。

例えば、パルプスラリーの入った原料チェストに多価金属化合物とカチオン性紙力剤を添加し攪拌する方法、及び、更にリファイナーや送液ポンプ等を通過させる方法、或いは、送液ポンプの入

口側に多価金属化合物やカチオン性紙力剤の添加口を設けて添加する方法等が挙げられる。

なお、多価金属化合物とカチオン性紙力剤の添加間隔は各種調成装置や配管等の容量とパルプスラリーの流量等により算出することができる。

また、このようにして本発明の方法ではパルプスラリーを調製することによって、パルプスラリーのSCはいずれの系内においても1.5mS/cm以下に維持され、またゼータ・ポテンシャルも0付近に調整することが可能となるものである。

本発明の方法で使用される多価金属化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばAl、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Sn、Sb、Pb等のハロゲン化物、酸素酸塩、有機酸塩、錯塩等や水に易分散性のコロイド液及び下記の一般式で表される塩基性アルミニウム化合物等の多価金属化合物が例示される。



$$(0 < n < 6, \quad 1 < m \leq 20)$$

これらの中でも、特にAl、Fe、Sn、Znの塩化物、硫酸塩、有機酸塩等やコロイド液及び上記一般式で表される塩基性アルミニウム化合物が本発明の所望の効果をj得る上で優れている。

更に付言するならば、金属化合物の毒性や経済性、白さの点等から、Alの塩化物、硫酸塩、有機酸塩、アルミナゾルや上記一般式で表される塩基性アルミニウム化合物が好ましく用いられる。又、必要に応じて1種のみならず、2種以上の多価金属化合物を適宜組み合わせることも可能である。

なお、水溶性のアルカリ土類金属化合物は、パルプ調成工程や抄紙工程での汚れを解消する効果が乏しく、また、ビッキング強度等を向上させる効果が劣り、本発明の所望の効果をj得ることができないので好ましくない。

本発明で使用する多価金属化合物の添加量は、その種類やパルプスラリーのSC等に応じて調整されるものであるが、通常は、パルプ繊維 100g に対して0.05~10ミリモル、より好ましくは 0.1

～6ミリモル程度の範囲である。因みに、0.05ミリモル未満の場合は本発明の所望の効果が得られず、一方、10ミリモルを超えるとSCが極端に高くなる恐れがあり、パルプ調成工程や抄紙工程での汚れを誘発する原因となるために好ましくない。

なお、本発明の方法ではアルカリ性填料を用いるため、パルプスラリーのpHは弱酸性～アルカリ性に調整することが必要である。その為に必要に応じてpH調整剤を適宜使用することができる。

本発明の方法で使用されるカチオン性紙力剤としては特に限定するものではなく、一般に使用されるカチオン性紙力増強剤でよいが、更に、カチオン性とアニオン性の両イオン性基を併有するカチオン性紙力増強剤に近い性質を示す両性の紙力増強剤をも含むものである。例えば、各種澱粉類、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアミン、ポリアミド・ポリアミン、植物ガム、尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂等のカチオン性又は両性の変性物及び誘導体等が例示されるが、特に限定するものではない。これらの

カチオン性紙力剤の中にあって、カチオン性又は両性澱粉（以下特に断らない限り、単にカチオン性澱粉と言う）、及びカチオン性又は両性のポリアクリルアミド系重合体（以下特に断らない限り、単にカチオン性ポリアクリルアミド系重合体と言う）は本発明の所望の効果をj得る上で好ましく使用できる。

なお、本発明で使用されるカチオン性澱粉は、通常の澱粉製造原料から得られる澱粉、例えば玉蜀黍澱粉、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、クビオカ澱粉、サツマイモ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、サゴ澱粉、高アミロース含有澱粉や米澱粉等の未変性の天然澱粉、及び酢酸澱粉、磷酸澱粉、ギ酸澱粉等のエステル化澱粉やメチル澱粉、ヒドロキシエチル澱粉、カルボキシメチル澱粉等のエーテル化澱粉等の各種澱粉誘導体及び変性物、或いはこれらの混合物に各種アミノ、4級アンモニウム塩やイミン等のカチオン性基を導入して行う公知の技術で得られるカチオン性澱粉である。その製造方法は特に限定するものではなく、例えば、澱粉に2

ージエチルアミノエチルクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド又は2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン化剤と反応させて分子内に3級アミノ又は4級アンモニウム塩等を導入する方法、或いはジメチルアミノエチルメタクリレート又は2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性高分子とグラフト共重合する方法で得られるカチオン性澱粉等が挙げられる。なお、本発明で使用できるカチオン性澱粉には、上記の各種カチオン性基と磷酸エステル基等のアニオン性基とで処理する方法等で得られる両性澱粉も含まれる。

また、カチオン性澱粉のカチオン性基の置換度(D.S.;グルコース単位)についても特に限定するものではなく、D.S.が0.01の低置換度のものから0.1程度の高置換度のものまで幅広く使用できるものである。更に、カチオン性澱粉の分子量についても特に限定するものではなく、例えばゲルク

ロマトグラフで測定した分子量がプルラン換算で50万以上であるカチオン性澱粉がより好ましく使用できる。

本発明で使用するカチオン性ポリアクリルアミド系重合体は、アクリルアミド系モノマーを主たる構成モノマーとし、カチオン性基、例えば2級アミノ、3級アミノ又は4級アンモニウム基を含有して得られる水溶性重合体であるが、更には、アニオン性基、例えばスルホン基、カルボキシル基等を併有し、両性に処理したポリアクリルアミド系重合体をも含むものである。

カチオン性基の導入はアクリルアミド系重合体をマンニッヒ反応、ホフマン反応、トランスアミデーション反応等によって変成するか、或いは、アクリルアミド系モノマーとカチオン性基を含有するビニルモノマーとを共重合反応させる等の方法によって行われる。例えば、(米国特許第2838397号)、(特開昭50-155706号)、(特開昭56-144295号)、(特開昭57-143600号)、(特開昭58-4898号)、(特開昭58-60095号)等に記載されている方

法が例示できるが、特にこれらの製造方法等に限定されるものではない。

なお、カチオン性基を含有するビニルモノマーとしては、例えば、ビニルピリジン、モノー或いはジールキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モノー或いはジールキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、ビニルイミダゾール、モノー或いはジールキルアミン及びそれらの混合物、更にそれらの4級アンモニウム塩やトリメチルビニルベンジルアンモニウムクロライド或いはジアリルメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、これらのビニルモノマーの1種、若しくは2種以上が併用されてカチオン性ポリアクリルアミド系重合体が合成される。これらの内で、特に3級アミノ基、及び4級アンモニウム基を含むカチオン性又は両性のポリアクリルアミド系重合体は、より好ましく使用できるものである。

また、カチオン性ポリアクリルアミド系重合体のカチオン性基の含有量についても特に限定するものではなく、1~70モル%、好ましくは2~40

モル%含有するものである。更に、分子量についても特に限定するものではなく、1万~200万、好ましくは3~150万からなるカチオン性ポリアクリルアミド系重合体が好ましく使用できる。

本発明で使用するカチオン性紙力剤の添加量は、特に限定するものではないが、通常は、パルプ繊維100重量部に対して0.01~10重量部、より好ましくは0.05~5重量部程度の範囲である。

填料としては、既述したようにアルカリ性填料を主たる填料とするものであり、アルカリ性填料とは、その10重量%濃度における水性スラリーのpHが8以上のものを指す。例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムや水酸化亜鉛等が例示される。特に、これらの中でも炭酸カルシウムは、生産量が多く経済的に廉価であり、工業的に有用であるため、好ましく使用される。

なお、炭酸カルシウムは、その種類、製法、形状、粒径等の如何は問わず、例えば、カルサイト

系やアラゴナイト系軽質炭酸カルシウム、或いは乾式粉碎型や湿式粉碎型重質炭酸カルシウム等が紙の用途や品質に応じて適宜選択され、単独、或いは併用して使用できる。なお、当業界で一般に公知公用の填料、例えばタルク、カオリン、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、二酸化チタン、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、シリカ、ホワイトカーボン、アルミノ珪酸塩、ベントナイト、セリサイト等の鉱物質填料やポリスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、微小中空粒子等の有機合成填料等も適宜選択して併用使用が可能である。更に、古紙やブロック等に含まれる填料も有効に再生使用できる。

その他の抄紙用内添助剤としては、従来から使用されている各種のアニオン性、ノニオン性、カチオン性或いは両性の歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤やサイズ剤等があり、これらが適宜選択して使用される。また、本発明の方法で使用のカチオン性紙力剤も含まれ、例えば二段添加等をして使用することができる。具体的には、アルキ

ルケテンダイマー系サイズ剤、アルケニル無水コハク酸系サイズ剤、スチレン-アクリル系サイズ剤、無水ステアリン酸系サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、及びロジン系サイズ剤等の各種サイズ剤、或いは各種澱粉、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアミン、ポリアミド・ポリアミン、尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、植物ガム、ポリビニールアルコール、ラテックス、ポリエチレンオキサイド、ポリアミド樹脂、親水性架橋ポリマー粒子分散物等及びこれらの誘導体又は変性物等の有機系化合物やコロイダルシリカ、ベントナイト等の無機系化合物等の1種或いは2種以上を適宜組み合わせ使用され、さらに染料、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の抄紙用内添助剤を紙の用途に応じて適宜添加することができる。

なお、抄紙機は特に限定するものではなく、長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機、短網抄紙機、丸網抄紙機やヤンキー抄紙機等が適宜使用できる。また、ツーロール或いはメータリングブレード式

のサイズプレス、ゲートロール、ビルブレード及びショートドウェルコーター等の装置で成紙の表面に澱粉、ポリビニールアルコール、ラテックス、アルキルケテンダイマー系サイズ剤、無水マレイン酸系サイズ剤、スチレン-アクリル系サイズ剤等の各種表面サイズ剤や顔料、染料等を単独又は併用して塗布することも可能である。

一方、パルプ繊維としては、その製法や種類等について特に限定するものではなく、例えば、KP、SP、AP法等によって得られる針葉樹パルプや広葉樹パルプ等の化学パルプやSCPの他にBCTMP、CTMP、CGP、RGP、SGP、TMP等の各種機械パルプやDIP等の古紙パルプ或いは麻パルプのような非木材パルプや合成パルプ等が適宜組合わされて使用される。この中にあって、上記機械パルプ及び/又は古紙パルプを10重量%以上配合して行う抄紙方法において、本発明の所望の効果がより際立って発揮されるものである。

本発明の方法はあらゆる等級及び種類の紙製品に対して応用できる。例えばパンフレット、カレ

ング、週刊誌、包装用紙等として利用されているグラビア用紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、微塗工紙等の印刷紙用塗被紙は勿論、感圧記録紙、感熱記録紙、磁気記録紙、静電記録紙、インクジェット記録用紙、感光紙、昇華転写受像紙等の情報記録用紙や粘着紙、印画紙、ラミネート又は蒸着等の加工紙、及び各種印刷用紙、新聞用紙、書籍用紙、フォーム用紙、PPC用紙、OCR用紙、板紙、紙管原紙、段ボール原紙等の非塗被紙等に亘って広く適用できるものである。

記述した如く、本発明の方法は、特にアルカリ性填料を主たる填料として添加する抄紙方法において、パルプ調成工程や抄紙工程での汚れ等起因するトラブル発生の解消効果が顕著であるために、多価金属化合物を抄紙用内添助剤として積極的に、且つ効果的に使用でき、しかも、紙力等の向上効果が顕著で品質的にも、操業的にも極めて優れた作用効果が得られる紙の製造方法である。

#### 「実施例」

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に

説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

なお、例中の部は特に断らない限りパルプ繊維分に対する重量部を示し、また、多価金属化合物の添加量はパルプ繊維分 100g に対するミリモルで表示する。

#### 実施例 1

NBKP(フリーネス/csf: 470ml) 5部、LBKP(フリーネス/csf: 450ml) 75部とアルカリ性填料を含むコート紙ブローク20部の配合からなるパルプ 100部を分散したパルプスラリーに、硫酸バンド 1 ミリモル(パルプ繊維 100g に対して)と 3 級アミノ基を含む両性のポリアクリルアミド系紙力増強剤(商品名: KW-678、荒川化学工業社製) 0.7部及び填料として軽質炭酸カルシウム(商品名: TP-121a、奥多摩工業社製)とタルクの混合填料(混合比 1: 1) 30部とを、パルプスラリーが貯蔵されているマシンチェスト内に殆ど同時に添加した。なお、硫酸バンドと KW-678 との添加間隔は 2 秒以内であった。

更に、種口ヘッドボックス内でアルキルケテンダイマー(商品名: サイズバイン K-902、荒川化学工業社製) 0.15部を添加し、次に、ファンポンプ入口で白水で希釈した後に、アニオン性ポリアクリルアミド(商品名: パーコール 155、アライドコロイド社製)を 0.02部添加してインレット送りパルプ原料を調成した。

得られたインレット原料を長網抄紙機で抄紙して米坪 60g/ml の紙を得た。また、種口ヘッドボックスでサンプリングをしたパルプスラリーの pH と SC、及び全原料の歩留(%)、灰分の歩留(%)、紙のビッキング強度やスケール状付着物による汚れの状態についてそれぞれ以下の方法で測定或いは評価を行い、得られた結果を表-1に示した。(比導電率(SC))

上記の測定点でサンプリングをしたパルプスラリーを 100メッシュワイヤーで濾過し、その通過成分について二電極セルを用いる方法で、Lazer Zee Model 500(PEN KEM 社製)を使用して測定した。



## 〔全原料の歩留〕

インレット原料の濃度A (%)と白水の濃度B (%)を測定し下記式から算出した。

$$\text{原料の歩留 (\%)} = \frac{(A-B)}{A} \times 100$$

## 〔灰分の歩留〕

インレット原料中の灰分a (%)と白水中の灰分b (%)を測定し下記式から算出した。

$$\text{灰分の歩留 (\%)} = \frac{(a-b)}{a} \times 100$$

## 〔紙のビッキング強度〕

R I印刷適正試験機(明製作所製)によって印刷をし、下記の評価基準で目視評価した。

◎: ビックの発生がなく極めて良好。

○: ビックの発生がなく良好。

△: ビックが僅かに発生した。

×: ビックが多数発生した。

## 〔汚れの評価試験〕

インレット原料を100メッシュワイヤーで濾過し、その濾液100ℓを100mℓ/分の流量で循

タンク内に添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、硫酸バンドとKW-678との添加間隔は30秒以内であった。また、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例5

実施例2において、KW-678と硫酸バンドの添加場所を変更し、KW-678をマシンチェスト出口のレベルチェスト送り用送液ポンプのサクシオン側に、硫酸バンドをレベルチェスト入口に添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、KW-678と硫酸バンドとの添加間隔は10秒以内であった。また、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例6

実施例2において、硫酸バンドに代えて、塩基性ポリ水酸化アルミニウム(商品名: P a h o # 2 S, 浅田化学工業社製)を3ミリモル添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、

覆させながら、ステンレス板上に10日間注いだ。水洗後汚れの程度を下記の評価基準で目視評価した。

◎: スケール状付着物がなく極めて良好。

○: スケール状付着物がなく汚れ良好。

△: スケール状付着物が僅かに発生した。

×: スケール状付着物が多数発生した。

## 実施例2

実施例1において、硫酸バンドを1.5ミリモル添加に代えた以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例3

実施例1において、硫酸バンドを3ミリモル添加に代えた以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例4

実施例2において、硫酸バンドの添加場所を変更し、マシンチェストの前工程であるミキシング

抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

また、P a h o # 2 Sは、前出の一般式①で表すことのできる塩基性アルミニウム化合物であり、m及びnが、それぞれ $9 < m < 12$ 、 $n = 3(2m - 1) / m$ で示される混合物である。(備考: 但し、通常は $m = 10.5$ 、 $n = 120 / 21$ が代表式として表されるものである。)

## 実施例7

実施例6において、P a h o # 2 Sを5ミリモル添加に代えた以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例8

実施例2において、硫酸バンドに代えて、水に易分散性のアルミナゾル(商品名: アルミナゾル-100, 日産化学工業社製)を3ミリモル添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例9

実施例2において、硫酸バンドに代えて、硫酸第一鉄を2ミリモル添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例10

実施例2において、KW-678に代えて、3級アミノ基を含むカチオン性のポリアクリルアミド系紙力増強剤（商品名：KW-619、荒川化学工業社製）を0.7部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例11

実施例2において、KW-678に代えて、D.Sが0.025のカチオン性玉蜀黍澱粉（商品名：ONL-400、王子ナショナル社製）を1.5部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例2と同様に測定及び評価

及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例15

実施例7において、使用した填料に代えて、重質炭酸カルシウム（商品名：ソフトン1200、備北粉化工業社製）を使用し、添加場所も変更して、その30部をストックインレットに近いマシンスクリーン入口に添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例16

実施例2において、KW-678に代えて、4級アンモニウム基を含むカチオン性のポリアクリルアミド系紙力増強剤（商品名：KW-613、荒川化学工業社製）を0.7部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例17

実施例2において、LBKPの一部を置き換えて、

した結果を表-1に示した。

## 実施例12

実施例11において、ONL-400を1.0部添加とし、更に、種口ヘッドボックス内にKW-678を0.2部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例13

実施例2において、KW-678に代えて、D.Sが0.07のカチオン性馬鈴薯澱粉（商品名：ポーザミルB、アベベ社製）を1.2部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 実施例14

実施例2において、KW-678に代えて、D.Sが0.04のカチオン性タピオカ澱粉（商品名：ネオポジバリン#35、松谷化学工業社製）を1.2部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定

OA古紙と新聞古紙からなる混合物を脱墨処理して得た古紙パルプ（フリーネス/csf:400 $\pm$ 2）60部配合とした以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 比較例1

実施例1において、マシンチェスト内に硫酸バンドを添加しなかった以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 比較例2

実施例2において、KW-678の添加場所を変更し、レベルチェスト入口に添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、硫酸バンドとKW-678との添加間隔は約15分間であった。また、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

## 比較例3

比較例2において、硫酸バンドを3ミリモル添

加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例4

実施例2において、硫酸バンドとKW-678の添加場所を変更し、硫酸バンドをレベルチェスト入口に、KW-678を種口ヘッドボックス内に添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、硫酸バンドとKW-678との添加間隔は約5分間であった。また、実施例1と同様に測定、評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例5

比較例2において、硫酸バンドに代えて、実施例6で使用したポリ水酸化アルミニウムを3ミリモル添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例6

比較例2において、硫酸バンドに代えて、実施例9で使用した硫酸第一鉄を2ミリモル添加した

以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例7

比較例2において、KW-678に代えて、実施例10で使用したKW-619を0.7部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例8

比較例2において、KW-678に代えて、実施例11で使用したONL-400を1.5部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例9

比較例2において、KW-678に代えて、実施例14で使用したネオボジバリン#35を1.2部添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及

び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例10

実施例2において、硫酸バンドに代えて、塩化カルシウムを2ミリモル添加した以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 比較例11

比較例2において、LBKPの一部を置き換えて、実施例17で使用了ものと同じ古紙パルプ60部配合とした以外は、同様にしてインレット送り原料を調成し、抄紙した。なお、実施例1と同様に測定及び評価した結果を表-1に示した。

#### 「効果」

表-1の実施例の結果から明らかなように、本発明で得られた紙は、製造においては調成や抄紙工程の汚れを著しく改善でき、パルプ繊維や填料等の原料歩留りが良好であり、且つビッキング強度等の紙力の改善された紙を得ることができた。

特許出願人 神崎製紙株式会社

表-1

	pH	SC (nS/cm)	原料 歩留 (%)	灰分 歩留 (%)	ビッキング 強度	汚れ
実施例1	7.9	0.64	73	52	◎	◎
実施例2	7.8	0.80	76	66	◎	◎
実施例3	7.6	1.10	77	58	◎	◎
実施例4	7.8	0.87	73	51	◎	◎
実施例5	7.8	0.78	75	54	◎	◎
実施例6	7.7	0.88	77	59	◎	◎
実施例7	7.4	1.00	80	63	◎	◎
実施例8	7.8	0.70	78	60	◎	◎
実施例9	7.3	1.10	74	53	◎	◎
実施例10	7.8	0.84	75	55	◎	◎
実施例11	7.8	0.86	73	51	◎	◎
実施例12	7.8	0.90	77	59	◎	◎
実施例13	7.8	0.82	75	55	◎	◎
実施例14	7.8	0.85	74	53	◎	◎
実施例15	7.2	1.10	80	65	◎	◎
実施例16	7.8	0.85	75	56	◎	◎
実施例17	7.8	0.88	74	54	◎	◎
比較例1	8.2	0.37	48	24	×	△
比較例2	7.7	0.98	68	47	△	△
比較例3	7.4	1.50	71	50	△	×
比較例4	7.5	1.40	69	49	△	△
比較例5	7.6	1.30	70	51	△	△
比較例6	7.2	1.60	68	47	△	×
比較例7	7.7	1.00	69	49	△	△
比較例8	7.7	1.00	67	46	△	△
比較例9	7.7	1.00	69	49	△	△
比較例10	8.1	1.60	50	30	△	×
比較例11	7.7	1.50	59	35	△	×